

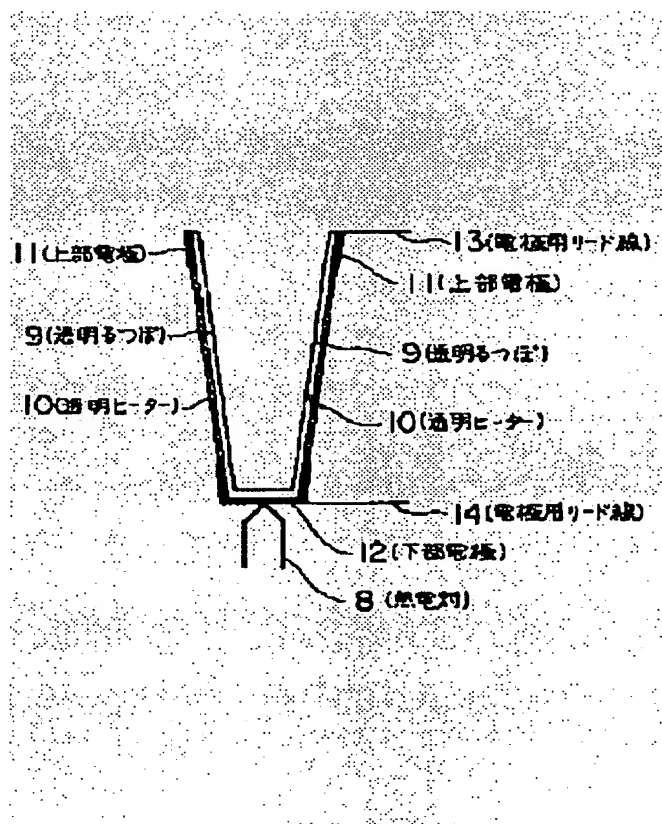
K CELL FOR VACUUM DEPOSITION

Patent number: JP5044021
Publication date: 1993-02-23
Inventor: YAMASHITA AKIRA; MARUNO TORU; MARUO YOKO;
HAYASHI TAKAYOSHI
Applicant: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE
Classification:
- **International:** C23C14/24; C23C14/24; (IPC1-7): C23C14/24
- **European:**
Application number: JP19910226423 19910813
Priority number(s): JP19910226423 19910813

Report a data error here

Abstract of JP5044021

PURPOSE:To maintain a constant rate of vacuum deposition as well as to early detect abnormality by forming a cell for heating and evaporating a chemical substance with a prescribed transparent crucible and a prescribed transparent heater so that the inside of the cell can be observed during vacuum deposition. **CONSTITUTION:**This Knudsen's cell for vacuum deposition is formed with a transparent crucible 9 and a transparent heater 10 disposed on or near the surface of the outer wall of the crucible 9. The crucible 9 is made of quartz, hard glass or sapphire and the heater 10 is made of an electric conductive transparent film based on indium oxide or tin oxide. Since temp. gradient in this cell is small and satisfactory temp. controllability in a low temp. range is ensured, the rate of vacuum deposition is kept constant. Since the inside of this cell is observed during vacuum deposition, abnormality is early detected.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-44021

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 3 C 14/24

識別記号

庁内整理番号

7308-4K

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-226423

(22)出願日 平成3年(1991)8月13日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 山下 明

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 丸野 透

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 丸尾 容子

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 白水 常雄 (外1名)

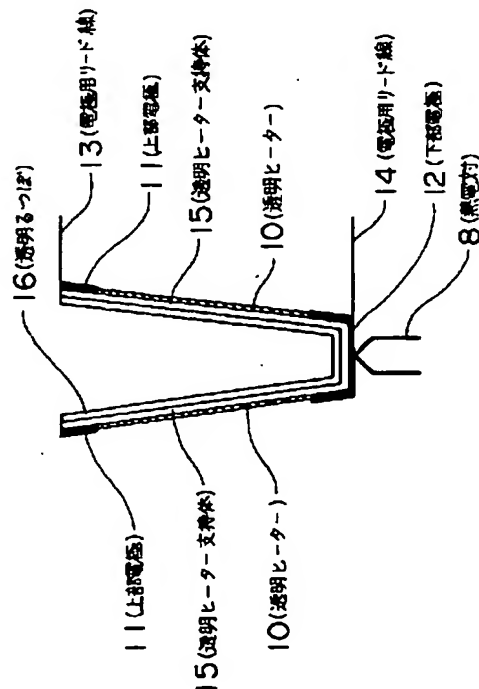
[最終頁に続く](#)

(54)【発明の名称】 真空蒸着用kセル

(57) 【要約】

【目的】 温度勾配が小さく、低温領域での制御性に優れ、かつ、蒸着中のkセル内の状態が直接観察できる真空蒸着用kセルを提供する。

【構成】 本発明の真空蒸着用kセルは透明るつぼとその透明るつぼの外壁面上又はその外壁面に近接して設置された透明ヒーターとを備えた構成を有している。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明るつぽと該透明るつぽの外壁面上又は該外壁面に近接して設置された透明ヒーターとを備えた真空蒸着用kセル。

【請求項2】 前記透明ヒーターが、酸化インジウムまたは酸化スズを主成分とする透明導電膜であることを特徴とする請求項1記載の真空蒸着用kセル。

【請求項3】 前記透明ヒーターが酸化インジウムまたは酸化スズを主成分とする透明導電膜であり、前記透明るつぽが石英製、硬質ガラス製、またはサファイア製であることを特徴とする請求項1記載の真空蒸着用kセル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明の真空蒸着用kセルは、化学物質の蒸着作業において、真空中で化学物質を加熱して蒸発または昇華させるために使用されるものである。

【0002】

【従来の技術】 化学物質の蒸着作業において、化学物質を加熱して蒸発または昇華させるために各種のkセルが提案されている。代表的な構造を図1に示す。従来のkセルは、600℃以上の高温で無機化合物の蒸着を行う目的で設計されているため、るつぽにはアルミナやPBNが使用されている。また、ヒーターは高温使用に適する構造とするため、タンタル等を材料とする巻線ヒーターが使用されている。この種のkセルでは、高温使用時の温度制御性が良くなるようにヒーターの巻線抵抗や巻線間隔が設計されているため、400℃以下の低温領域で使用しようすると通電電流が小さくなって温度制御性が劣る。このため、低沸点・低昇華点の化学物質の蒸着作業にはむかないという欠点がある。また、低温使用時には、ヒーター巻線間隔に応じた温度勾配や、ヒーターの巻むらが原因の温度勾配がでやすいという欠点がある。

【0003】 近年の有機非線形光学材料の研究開発の進展にともない、有機化合物を蒸着して薄膜化する機会が多くなってきた。有機化合物は、無機化合物に比べて蒸気圧が高い、昇華温度や蒸発温度が低い等の特徴を有するため、比較的低温領域(100~400℃)で蒸着作業を行っている。例えば、大きな3次非線形光学定数が報告されているバナジルフタロシアン(VOPc)は最も高温で蒸着作業を行う有機化合物の一つであるが〔和田、有機エレクトロニクス材料研究会第35回研究会講演要旨集22-29(1989)〕、その蒸着温度は400℃程度である。このため、従来の無機化合物用kセルを有機化合物の蒸着に適用すると、温度制御性に劣るため蒸着速度が安定しない、突沸しやすい、一度蒸発した蒸着物質がkセルの出口付近の低温部に再結晶して付着しやすい等の問題が発生することが多かった。

【0004】

2

【発明が解決しようとする課題】 蒸着中にkセル内の蒸着試料の飛散状態や残量を観察できれば蒸着の作業効率が大幅に改善されるが、従来のkセルは不透明で使用中に内部の状態を観察できないため、kセル内部の状態は温度変化や真空度の変化から推定するほかない。蒸着物質の残存量やkセル付近の付着状況をモニターできる透明kセルがあれば蒸着作業の効率が大きく改善される。

【0005】 本発明の目的は、上記欠点を解決できるkセル、すなわち、温度勾配が小さく、低温領域での制御性に優れ、かつ、蒸着中のkセル内の状態が直接観察できる真空蒸着用kセルを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明では、前記目的を達成するために、真空蒸着用kセルを透明るつぽと透明ヒーターで構成した。

【0007】

【作用】 従来のヒーター巻線方式の場合に問題であった温度勾配は、ヒーターの巻線間隔や巻線むらに基づく加熱むらが原因で生ずる。この温度勾配を小さくする方法としては、面型のヒーターを使用することが有効である。そこで、本発明の真空蒸着用kセルでは真空蒸着法、スパッタ法、スプレー法、ゾルーゲル法、イオンプレーティング法、活性反応法等で作成した透明導電膜製の透明ヒーターを透明増埒と組み合わせて使用する。なお、透明ヒーターは透明るつぽに密着させてもよいし、別に作ってもよい。ヒーターと透明るつぽを別々に作製する場合には、透明なヒーター支持体の中に透明増埒を挿入することにより行う。るつぽの側面に形成した透明導電膜をヒーターとして使用した場合、面型のヒーターなのでkセル内の蒸着物質の加熱は均一に行われることになり、温度勾配を小さくすることが可能となる。また、低温領域での制御性が良好なkセルを得るためヒーター抵抗値を調節する場合にも、面ヒーターの厚さを増減することで容易に対処できる。さらに、本発明のkセルは、まっぽとヒーターが共に透明な材料であるため、蒸着中のkセル内の状態を直接観察することができるという利点を有する。本発明に使用する透明導電膜の材料としては、酸化インジウム(In_2O_3)、スズ(Sn)をドーブした酸化インジウム(ITO)、フッ素をドーブした酸化インジウム、酸化スズ(SnO_2)、フッ素をドーブした酸化スズ(SnO_2)、アンチモン(Sb)をドーブした酸化スズ(SnO_2)、CdSnO₄、(CTO)等があげられる。また、透明なkセル増埒の材料としては、フリントガラス、クラウンガラス等の光学用ガラス材料の他、石英、サファイア、硬質ガラス、フッ化カルシウム等を使用することができる。なお、必要に応じて透明ヒーターを螺旋上にパターンニングして抵抗値を大きくすることも可能であるが、面型ヒーターでなくなるため温度制御性が低下することは言うまでもない。

【0008】

【実施例】以下に本発明の実施例を図面により詳細に説明する。

【0009】（実施例1）図2は本発明の蒸着用kセルを一部縦断面視した図である。透明坩堝9は石英製で内容量が10ccである。透明ヒーター10は、ITOを透明坩堝9の外壁面にスパッタ法で蒸着して作製した。透明ヒーター10の上端、下端に各1個の電極11、12を設け、電極から各1本のリード線13、14を取り出している。図2に示したkセルに銅フタロシアニン（CuPc）を1g充填し、 10^{-9} torrの真空条件下に置いた。透明ヒーターの二つの電極間に電流を流して銅フタロシアニン（CuPc）を蒸発させた場合のkセルの温度を、熱電対8を用いて測定した。また、kセル先端から20cmの位置に設置した25℃の水晶式膜厚計上に付着したCuPcの膜厚についても測定した。両測定値の経時変化を図3に示す。kセルの温度を段階的に270、290、310、330℃に設定した場合、270℃以上での各20℃の設定温度上昇に対して、kセル温度は約10分で安定な状態に達している。また、設定値に達した後は、温度変化が $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の範囲に入っている。膜厚も設定温度到達後は一定速度で増加しており、蒸着物質が均一に加熱されていることがわかる。さらに、本kセルは加熱中も透明な状態を保っており、CuPcの残存量等の内部の状態を直接観察しながら実験を行うことができた。これに対して、従来の巻線ヒーター型kセルを用いて行った同様の試験結果（図4）では、設定温度に達して安定するまでの時間が約25分と長く、その後も $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 程度の温度のゆらぎを示している。さらに、設定温度を一定に保った場合にも蒸着膜厚の増加量が徐々に小さくなっていることから、kセル内に温度勾配があつて蒸着速度が経時的に変化することが推察された。以上述べたように、石英製透明坩堝上にスパッタ法で蒸着したITO膜を透明ヒーターとして使用したkセルは、温度勾配が小さく、330℃付近の低温領域での制御性に優れること、及び、蒸着中のkセル内の状態が直接観察可能であることがわかった。

【0010】（実施例2）実施例1において、図1の透明坩堝9をサファイア製、透明ヒーター10をアンチモン（Sb）をドーピングした酸化スズ（ SnO_2 ）に変更して透明kセルを作製した。このkセルに無水ピロメリット酸（PMDA）を0.5g充填し、 10^{-7} torrの真空条件下に置いた。透明ヒーターの二つの電極間に電流を流してPMDAを蒸発させた場合のkセルの温度を、熱電対により測定した。また、kセルの先端から20cmの位置に設置した25℃の水晶式膜厚計上に付着したPMDAの膜厚についても測定した。両測定値の経時変化を図5に示す。kセルの温度を段階的に75、80、85、90℃に設定した場合、75℃以上での各5℃の設定温度上昇に対して、kセル温度は約5分で安定な状態

に達している。また、設定値に達した後は、温度変化が $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の範囲に入っている。膜厚も設定温度到達後は一定速度で増加しており、蒸着物質が均一に加熱されていることがわかる。さらに、本kセルは加熱中も透明な状態を保っており、PMDAの残存量等の内部の状態を直接観察しながら実験を行うことができた。これに対して、従来の巻線ヒーター型kセルを用いて行った同様の試験結果では、本試験の温度領域で設定温度に対する熱電対の指示温度の変動を $\pm 2^\circ\text{C}$ 以下に保つことは困難であった。さらに、蒸着速度の時間変化がはげしいことから、kセル内の温度勾配が大きいことが推察された。なお、従来のkセルでは、本実験の温度領域で蒸着速度を制御することはできなかった。以上述べたように、サファイア製透明坩堝上に作製したアンチモンドープ酸化スズ膜を透明ヒーターとして使用したkセルは、75℃付近の低温領域での制御性に優れること、及び、蒸着中のkセル内の状態が直接観察可能であることがわかった。

【0011】（実施例3）図6は本発明の蒸着用kセルの一部縦断面図である。実施例1、2との構造上の相違は、実施例1における図2の透明坩堝9を本実施例では透明ヒーター支持体15として使用し、新たに石英製の透明坩堝16を透明ヒーター支持体15の内側に密着させて挿入することにある。これにより、蒸着物質を変更する場合には透明坩堝16のみを交換すれば良いことになり、実施例1に比べて作業性が向上する。本実施例では、透明ヒーター支持体15として硬質ガラスを使用し、その側面にアンチモンをドーピングした酸化スズを真空蒸着後500℃で焼成して透明ヒーター10を形成した。透明な坩堝16は石英製で内容量が10ccである。図5に特性図を示したkセルにテトラメチルテトラセレンフルバレン（TMTSF）を0.2g充填し、 10^{-8} torrの真空条件下に置いた。透明ヒーターの二つの電極間に電流を流してTMTSFを蒸発させた場合のkセルの温度を、熱電対8を用いて測定した。また、kセル先端から20cmの位置に設置した25℃の水晶式膜厚計上に付着したTMTSFの膜厚についても測定した。両測定値の経時変化を図7に示す。kセルの温度を段階的に215、225、235、245℃に設定した場合、215℃以上での各10℃の設定温度上昇に対して、kセル温度は約10分で安定な状態に達している。また、設定値に達した後は、温度変化が $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の範囲に入っている。膜厚も設定温度到達後は一定速度で増加しており、蒸着物質が均一に加熱されていることがわかる。さらに、本kセルは加熱中も透明な状態を保っており、TMTSFの残存量等の内部の状態を直接観察しながら実験を行うことができた。これに対して、従来の巻線ヒーター型kセルを用いて行った同様の試験結果では、実施例1における従来セルの試験結果と同様に、設定温度に達して安定するまでの時間が約25分と長

5

く、その後も $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 程度の温度のゆらぎを示している。さらに、設定温度を一定に保った場合にも蒸着膜厚の増加量が徐々に小さくなっていくことから、kセル内に温度勾配があって蒸着速度が経時的に変化することが推察された。以上述べたように、図6に示した構造のkセルは、温度勾配が小さく、 230°C 付近の低温領域での制御性に優れること、及び、蒸着中のkセル内の状態が直接観察可能であることがわかった。

【0012】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明のkセルを使用して有機化合物を蒸着した場合、kセル内の温度勾配が小さく、かつ、 $75\sim 330^{\circ}\text{C}$ の低温域での温度制御性が良いので蒸着速度を一定に保つことができる。また、蒸着中にkセル内部を観察できるため、蒸着試料の飛散状態や残留量を確認しながら蒸着作業が行える。このため、kセルの温度や真空度の変化からkセル内部の状態を推察するしかなかった従来の方法に比べて、早期に異常の発見が可能となることは明かである。さらに、試料の追加時期を適切に決められるという利点も有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の巻線ヒーター型kセルの構造図を示す。

【図2】本発明の一つの実施例による蒸着用kセルの一部縦断面図である。

【図3】本発明によるkセルの温度と蒸着膜厚の時間変

6

化を示す特性図である。

【図4】従来のkセルの温度と蒸着膜厚の時間変化を示す特性図である。

【図5】本発明によるkセルの温度と蒸着膜厚の時間変化を示す特性図である。

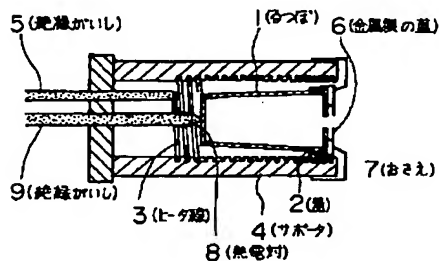
【図6】本発明の他の実施例による蒸着用kセルの一部縦断面図である。

【図7】図5の特性図によるkセルの温度と蒸着膜厚の時間変化を示す特性図である。

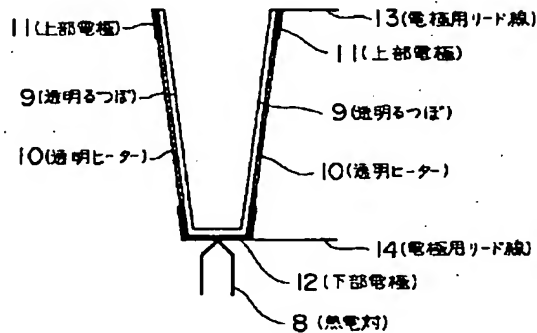
10 【符号の説明】

- 1 るつぼ
- 2 蓋
- 3 ヒーター線
- 4 サポート
- 5, 9 絶縁磚子
- 6 金属製の蓋
- 7 おさえ
- 8 熱電対
- 9 透明るつぼ
- 20 10 透明ヒーター
- 11 上部電極
- 12 下部電極
- 13, 14 電極用リード線
- 15 透明ヒーター支持体
- 16 透明増埒

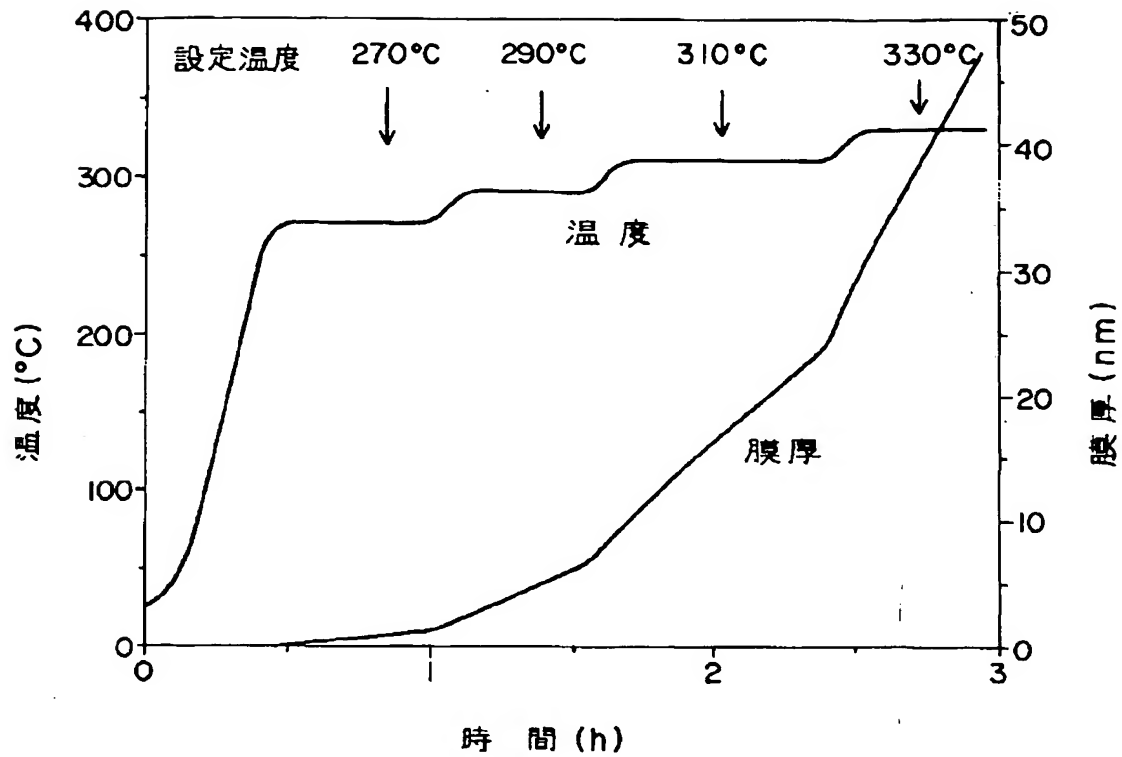
【図1】



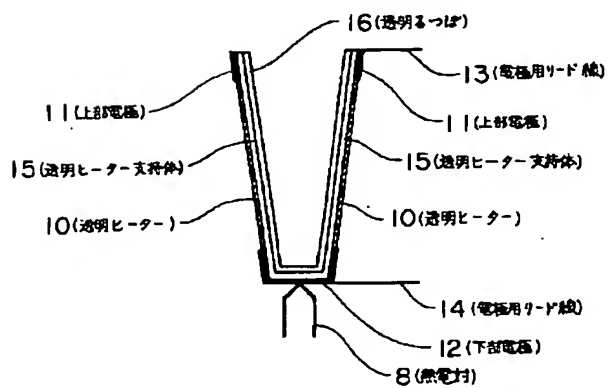
【図2】



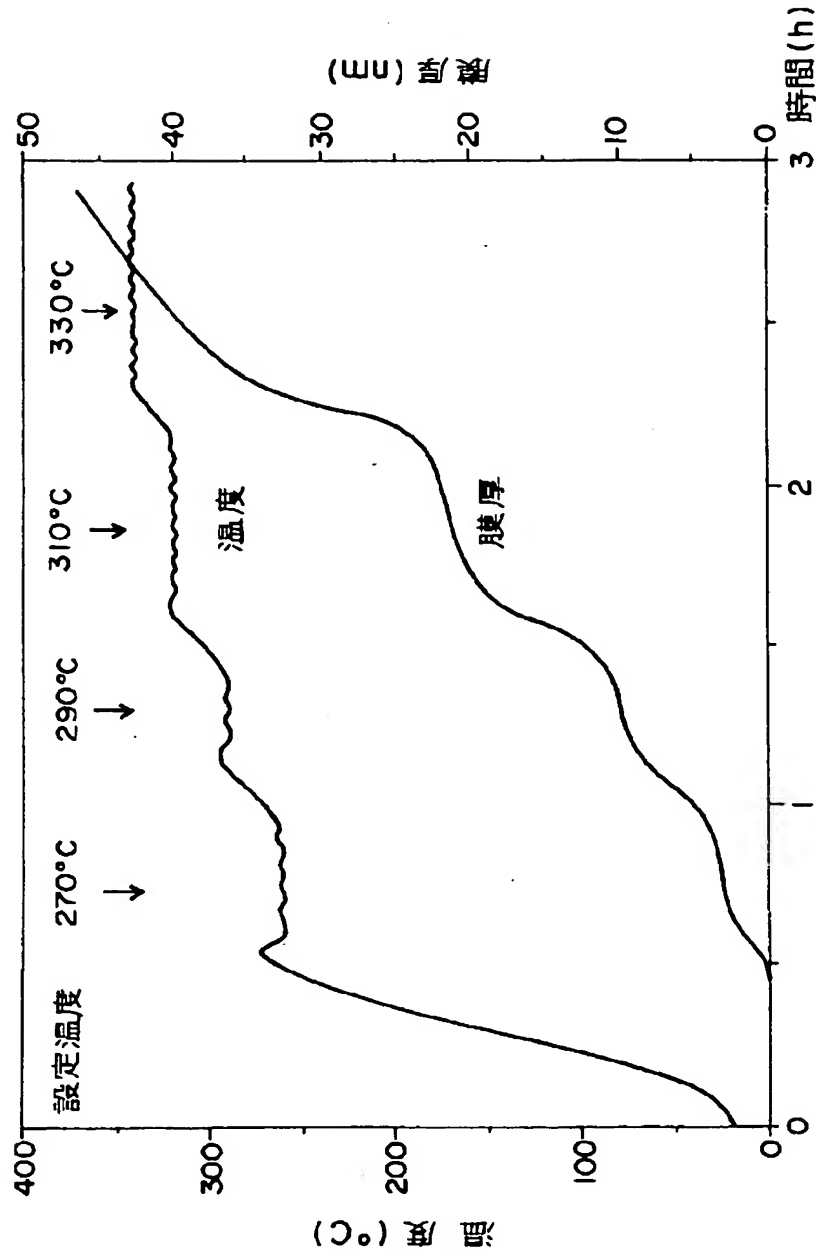
【図3】



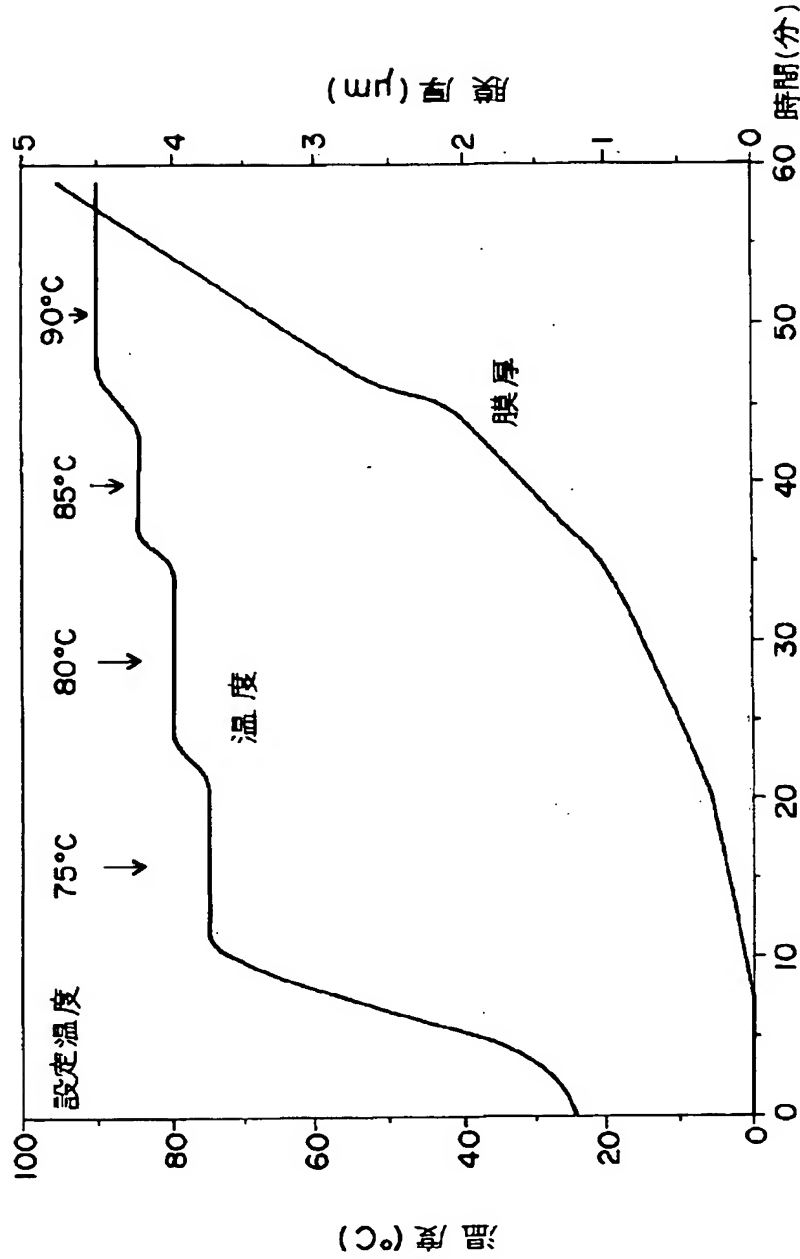
【図6】



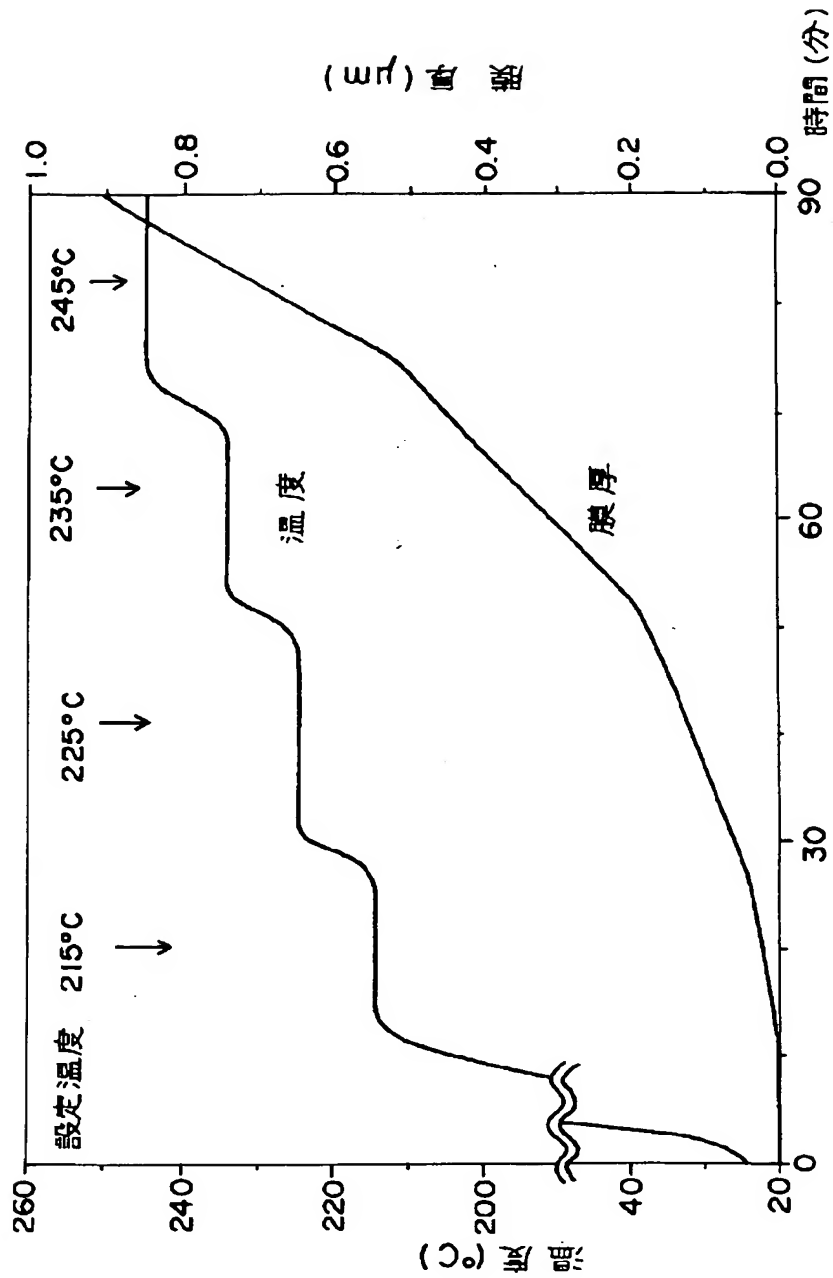
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 林 幸好

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内